

## 有機エレクトロルミネッセント画像表示装置

### 発明の背景

本発明は有機エレクトロルミネッセント画像表示装置に係り、特に上面の陰極層側から光を取出すことができる有機エレクトロルミネッセント画像表示装置に関する。

有機のエレクトロルミネッセンス（ＥＬ）素子は、自己発色により視認性が高いこと、液晶ディスプレイと異なり全固体ディスプレイであり耐衝撃性に優れること、応答速度が速いこと、温度変化の影響をあまり受けないこと、視野角が大きいこと等の利点をもっており、近年、画像表示装置における発光素子としての利用が注目されている。

有機ＥＬ素子を用いた画像表示装置の構成は、陽極層／発光層／陰極層の積層構造を基本とし、ガラス基板等を用いた基材上に透明陽極層を形成する構成が通常採用されている。この場合、発光は基材側（陽極層側）から取出される。

近年、陰極層を透明にして発光を陰極層側から取出す試み（上面発光）がなされている。この上面発光の実現により、まず、陰極層と共に陽極層も透明にした場合、全体として透明な発光素子が可能となる。このような透明な発光素子の背景色として任意の色が採用でき、発光時以外にもカラフルなディスプレイとすることが可能となり、装飾性が改善される。一方、背景色として黒を採用することにより、発光時のコントラストが向上する。また、上面発光の実現により、カラーフィルタや色変換層を用いる場合は、発光層上に上記各層を配置することができる。さらに、アクティブ駆動表示装置のＴＦＴ（薄膜トランジスタ）により発光が遮蔽されることないため、開口率の高い表示装置が可能となる。

陰極層を透明にすることにより上述の上面発光を可能とした有機ＥＬ画像表示装置の例としては、陽極層と陰極層との間に有機ＥＬ発光層を含む有機層が介在し、陰極層は電子注入金属層と非晶質透明導電層とからなり、この電子注入金属層が有機層に接するような構成が開示されている（特開平１０－１６２９５９号公報）。また、陰極材料が有機層へ拡散するのを防止するために、陰極層と有機層

の間にCa拡散バリア層を設け、有機EL素子の短絡、特性の低下を防止するようにした構成が開示されている（特開平10-144957号公報）。また、両面発光の例として、透明陰極層を低抵抗化するために、透明陰極層と発光層との間にAg、Mg、TiN等の導電体層を介在させた構成が開示されている（特開平10-125469号公報）。さらに、有機層中への酸素やインジウムへの侵入、拡散を防止する目的で、陽極層にTiNを用いた構成が開示されている（特開2002-15859号公報、特開2002-15860号公報）。また、発光効率を向上させるために、金属ドーピングを行った電子注入層を有機層と陰極層の間に設けて有機層中への電荷の注入を安定化させることが行われている（特開平10-270171号公報、特開平10-270172号公報）。

しかし、上面発光を可能とした従来の有機EL画像表示装置では、透明陰極を形成する工程での酸素導入により有機層や電子注入層の酸化が避けられず、このため、有機層や電子注入層の特性低下を来し、ダークスポットが発生して高品質な画像表示が得られないという問題があった。

また、上面発光を可能とした従来の有機EL画像表示装置では、透明陰極層をスパッタリング法で形成する工程で、数百ボルトで高照射量のアルゴンイオンによる衝撃が有機層に加わり、有機層の構造が変化して電子注入層との界面で無放射消光が生じるという問題があった。また、透明陰極層の形成時の酸素導入により電子注入層にドーピングされている金属の酸化が避けられず、このため、電子注入層の電子注入機能が失われるという問題があった。

### 発明の開示

本発明の目的は、上面の陰極層側から高効率で光を取り出し、高品質の画像表示が可能な有機エレクトロルミネッセント画像表示装置を提供することを目的とする。

このような目的を達成するために、本発明の有機エレクトロルミネッセント画像表示装置は、基材と、該基材上に順次設けられた陽極、有機層、光透過性を有するバリア性導電層、および、光透過性を有する陰極とを少なくとも備え、前記

バリア性導電層は、成膜工程において酸素導入を行わない真空成膜法により形成された金属、無機窒化物、無機酸化物の少なくとも１種からなる薄膜であるような構成とした。

本発明の他の態様として、前記バリア性導電層は、水蒸気透過率が  $1 \text{ g/m}^2/\text{day}$  以下、酸素透過率が  $1 \text{ cc/m}^2/\text{day} \cdot \text{atm}$  以下、固有抵抗が  $1.0 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$  以下、可視領域  $380 \sim 780 \text{ nm}$  における光透過率が  $30\%$  以上であるような構成とした。

本発明の他の態様として、前記バリア性導電層は、前記金属からなる薄膜であり、該金属は仕事関数が  $4.2 \text{ eV}$  以上の金属の少なくとも１種、または、これら金属の合金であり、前記バリア性導電層の厚みが  $10 \sim 50 \text{ nm}$  の範囲であるような構成とした。

本発明の他の態様として、前記バリア性導電層は、前記無機窒化物からなる薄膜であり、該無機窒化物は周期律表の４族に属する元素の窒化物の少なくとも１種からなり、前記バリア性導電層の厚みが  $10 \sim 500 \text{ nm}$  の範囲であるような構成とした。

本発明の他の態様として、前記陰極は、導電性酸化物からなり、厚みが  $10 \sim 500 \text{ nm}$  の範囲であり、可視領域  $380 \sim 780 \text{ nm}$  における光透過率が  $60\%$  以上であるような構成とした。

本発明の他の態様として、前記陽極は、仕事関数が  $4.7 \text{ eV}$  以上の金属の少なくとも１種、これら金属の合金、および、導電性無機酸化物からなる群に含まれる物質の少なくとも１種からなるような構成とした。

本発明の他の態様として、前記陽極は、前記基材側から順に前記金属または合金からなる層と前記導電性無機酸化物からなる層とが積層された構造であり光反射性を有するような構成とした。

本発明の他の態様として、前記陽極は、前記金属または合金からなり光反射性を有するような構成とした。

本発明の他の態様として、前記バリア性導電層を含む前記陰極のシート抵抗は、 $20 \Omega/\square$  以下であるような構成とした。

本発明の他の態様として、前記陽極のシート抵抗は、 $1 \Omega/\square$  以下であるよう

な構成とした。

本発明の他の態様として、前記基材は、ガラス基板、シリコン基板、高分子フィルム of のいずれかであるような構成とした。

上記のような本発明では、有機層と陰極との間に介在するバリア性導電層が、陰極形成時の酸素導入による有機層の酸化を防止する作用をなす。そして、本発明によれば有機層と陰極との間にバリア性導電層を介在させた構造とし、かつ、このバリア性導電層を成膜工程において酸素導入を行わない真空成膜法により形成された金属、無機窒化物、無機酸化物の少なくとも1種からなる薄膜としたので、有機層は、バリア性導電層の成膜時は勿論のこと、光透過性を有する陰極の成膜時においても、酸素導入による酸化が防止され、これにより、有機層は特性劣化のない信頼性の高いものとなり、上面側の陰極から高効率で光を取り出して高品質の画像表示が可能な有機エレクトロルミネッセント画像表示装置が得られる。

また、上記のような目的を達成するために、本発明の有機エレクトロルミネッセント画像表示装置は、基材と、該基材上に順次設けられた陽極層、有機層、光透過性を有する第一陰極層、光透過性を有する電子輸送保護層、および、光透過性を有する第二陰極層とを少なくとも備え、前記電子輸送保護層は電子輸送性有機材料中にアルカリ金属および／またはアルカリ土類金属を含有するような構成とした。

本発明の他の態様として、前記第一陰極層はアルカリ金属および／またはアルカリ土類金属からなり、前記第二陰極層は無機酸化物、無機窒化物の少なくとも1種からなるような構成とした。また、前記第一陰極層を構成するアルカリ金属および／またはアルカリ土類金属は、前記電子輸送保護層に含有されるアルカリ金属および／またはアルカリ土類金属と同一種であるような構成とした。

本発明の他の態様として、前記第一陰極層の厚みは0.1～10nmの範囲にあり、前記電子輸送保護層の厚みは3～300nmの範囲にあるような構成とした。

本発明の他の態様として、前記陽極層は固有抵抗が $1.0 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下の金属あるいは無機酸化物からなるような構成とした。

本発明の他の態様として、前記電子輸送保護層を構成する前記電子輸送性有機材料とアルカリ金属および／またはアルカリ土類金属のモル比率は、1：1～1：3の範囲にあるような構成とした。

本発明の他の態様として、前記第二陰極層は成膜工程において酸素導入を行わない真空成膜法により形成されたものであるような構成とした。

本発明の他の態様として、前記第二陰極層は成膜工程において酸素含有体積比率が1／300以下であるアルゴンガスをスパッタガスとして使用したスパッタリング法により形成されたものであるような構成とした。

本発明の他の態様として、前記基材は、ガラス基板、シリコン基板、高分子フィルム of the いずれかであるような構成とした。

上記のような本発明では、第一陰極層と第二陰極層との間に介在する電子輸送保護層が、第二陰極層形成時の有機層や第一陰極層の劣化、酸化を防止する作用をなす。そして、本発明によれば第一陰極層と第二陰極層との間に電子輸送保護層を介在させ、この電子輸送保護層を有機材料中にアルカリ金属および／またはアルカリ土類金属を含有するものとしたので、光透過性を有する第二陰極層の形成時において有機層や第一陰極層の劣化、酸化が防止され、これにより、有機層や第一陰極層は特性劣化のない信頼性の高いものとなり、上面の第二陰極層側から高効率で光を取り出して高品質の画像表示が可能な有機エレクトロルミネッセント画像表示装置が得られる。

#### 図面の簡単な説明

図1は、本発明の有機エレクトロルミネッセント（EL）画像表示装置の一実施形態を示す基本構成概念図である。

図2は、本発明の有機エレクトロルミネッセント（EL）画像表示装置の他の実施形態を示す基本構成概念図である。

#### 好適な実施例の説明

以下、本発明について図面を参照しながら説明する。

図1は、本発明の有機エレクトロルミネッセント（EL）画像表示装置の一実施形態を示す基本構成概念図である。図1において、有機EL画像表示装置1は、基材2と、この基材2上に順次設けられた陽極層3、有機層4、光透過性を有するバリア性導電層5、光透過性を有する陰極層6とを備えている。このような有機EL画像表示装置1を構成する各部材を以下に説明する。

#### [基材]

有機EL画像表示装置1を構成する基材2は、有機EL画像表示装置1の支持体となるものであり、アクティブ駆動表示素子のTFT（薄膜トランジスタ）の製造工程（例えば、多結晶シリコン成膜工程）でのプロセス温度を考慮すると、200℃以上の耐熱性を具備するものが好ましく、石英、ガラス、シリコンウエハ等の無機材料が好適に用いられる。また、TFTがアモルファスシリコンを用いたものである場合、プロセス温度が相対的に低くなり、このため上記材料の他に、ポリカーボネート、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリフェニレンスルフィド、ポリイミド、ポリアミド、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルイミド、ポリエーテルエーテルケトン等の高分子材料を使用することができる。但し、高分子材料を用いる場合、基材から発生するガスによる有機層4の劣化を防止するために、基材2の少なくとも陽極層形成面にはシリコン酸化物やシリコン窒化物等からなるガスバリア層を設ける必要がある。

このような基材2の厚みは、材料、画像表示装置の使用状況等を考慮して設定することができ、例えば、0.05～5mm程度とすることができる。

#### [陽極層]

有機EL画像表示装置1を構成する陽極層3は導電性材料からなるものであれば特に制限はなく、固有抵抗が $1.0 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下の金属あるいは無機酸化物からなるものとすることができる。具体的には、Au、Ta、W、Pt、Ni、Pd、Cr等の金属、Al合金、Ni合金、Cr合金等の金属電極層とすることができる。陽極層3が上記のような金属電極層である場合、可視領域380～780nmの範囲における金属電極層の光反射率を30%以上、好ましくは50%以上とすることにより、有機層4で発生した光が陽極層3で反射され、陰

極層側からの光の取り出し効率がより高いものとなる。尚、上記の反射率とは、紫外可視分光光度計（（株）島津製作所製 UV-2200A）を用い、室温、大気中において測定された値を示すものである。

また、陽極層3は、 $\text{In-Sn-O}$ （ITO）、 $\text{In-Zn-O}$ （IZO）、 $\text{Zn-O}$ 、 $\text{Zn-O-Al}$ 、 $\text{Zn-Sn-O}$ 、 $\text{In-O}$ 、 $\text{Sn-O}$ 、 $\text{Cd-O}$ 、 $\text{Cd-In-O}$ 、 $\text{Cd-Sn-O}$ 、 $\text{Mg-In-O}$ 、 $\text{Ca-Ga-O}$ 等の導電性無機酸化物、金属ドーピングされたポリチオフェン等の導電性高分子、 $\alpha\text{-Si}$ 、 $\alpha\text{-SiC}$ 、 $\alpha\text{-C}$ 等の非晶質半導体、 $\mu\text{-C-Si}$ 、 $\mu\text{-C-O-Si}$ 等の微結晶等からなる透明電極層であってもよい。

特に、仕事関数が4.7 eV以上の金属の少なくとも1種、これら金属の合金、および、導電性無機酸化物からなる群に含まれる物質の少なくとも1種により陽極3が形成されることが好ましい。

さらに、陽極層3は、金属電極層と透明電極層の組み合わせ構造であってもよい。例えば、金属電極層上に透明電極層を光学設計された膜厚に形成することにより、有機層4で発生した光に含まれる特定波長の光の反射を光学的な干渉効果で防止することができる。これにより、有機EL画像表示装置1において円偏光板を使用することなく光を取出すことができ、発光効率の損失を低減することができる。

このような陽極層3の厚みは、材質にもよるが、40～500 nmの範囲内、特に100～300 nmの範囲内にあることが好ましく、陽極3のシート抵抗は $1\ \Omega/\square$ 以下であることが好ましい。陽極層3の厚みが40 nm未満であると、電気抵抗が高くなる場合があり、また、500 nmを超えると、パターン形成された陽極層3の端部に存在する段差により、上層（有機層4、バリア性導電層5、陰極層6）に切れや断線が発生したり、陽極層3と陰極層6との短絡が生じることがあり好ましくない。

#### [有機層]

有機EL画像表示装置1を構成する有機層4は、発光層単独からなる構造、発光層の陽極3側に正孔注入層あるいは正孔注入輸送層を設けた構造、発光層のバリア性導電層5側に電子注入層あるいは電子注入輸送層を設けた構造、発光層の

陽極 3 側に正孔注入層あるいは正孔注入輸送層を設け、バリア性導電層 5 側に電子注入層あるいは電子注入輸送層を設けた構造等とすることができる。特に、本発明のように、バリア性導電層 5 として、後述するような金属、無機窒化物、無機酸化物からなる導電材料を用いると、仕事関数が大きく ( $4.2\text{ eV}$  以上)、バリア性導電層 5 と発光層との界面におけるエネルギー障壁が高くなり、低電圧下ではバリア性導電層 5 から発光層へ直接電子を注入することが難しい。このため、電子注入層あるいは電子注入輸送層をバリア性導電層 5 側に設けた構造とすることが好ましい。この電子注入層や電子注入輸送層は、上面側の陰極層 6 から高効率で光を取り出すために、十分な光透過性を有することが必要である。

尚、正孔注入輸送層や電子注入輸送層は、それぞれ注入機能層と輸送層とを別個に設けた積層構造からなるものであってもよい。

有機層 4 を構成する発光層は、以下の機能を併せ持つものである。

- ・ 注入機能：電界印加時に陽極または正孔注入層より正孔を注入することができ、陰極または電子注入層より電子を注入することができる機能
- ・ 輸送機能：注入した電荷（電子と正孔）を電界の力で移動させる機能
- ・ 発光機能：電子と正孔の再結合の場を提供し、これを発光につなげる機能

このような機能をもつ発光層の材料としては、従来から有機層用の発光層材料として公知の材料を使用することができ、特に制限はなく、例えば、トリス（8-キノリノラト）アルミニウム錯体（Alq3）等の金属錯体色素や、ポリジアルキルフルオレン誘導体等の高分子量材料が好適に使用される。発光層の厚みは特に制限はなく、例えば、 $10\sim 200\text{ nm}$ 程度とすることができる。

正孔注入輸送層は、正孔輸送化合物からなる層であって、陽極により注入された正孔を発光層に輸送する機能を有し、この正孔注入輸送層を陽極と発光層との間に介在させることにより、より低い電界で多くの正孔が発光層に注入される。正孔輸送化合物としては、従来から有機 EL 素子の正孔注入輸送層に使用されている公知のものの中から任意のものを選択して使用することができる。具体的には、ビス（N-ナフチル）-N-フェニルベンジジン（ $\alpha$ -NPD）、4, 4, 4-トリス（3-メチルフェニルフェニルアミノ）トリフェニルアミン（MTDATA）等が挙げられる。また、高分子量の材料としては、ポリビニルカルバゾール（P



VCz)、ポリエチレンジオキシチオフェン (PEDOT)、ポリフェニレンビニレン誘導体等が好適に使用される。正孔注入層の厚みは特に制限はなく、例えば、10～300 nm程度とすることができる。

また、電子注入層の材料としては、アルカリ金属やアルカリ土類金属の酸化物、フッ化物 (例えば、LiF、NaF、LiO<sub>2</sub>、MgF<sub>2</sub>、CaF<sub>2</sub>、BaF<sub>2</sub>) 等が挙げられる。これらの中で特にアルカリ土類金属のフッ化物 (MgF<sub>2</sub>、CaF<sub>2</sub>、BaF<sub>2</sub>) が、有機層4の安定性と寿命の向上が図れる点で好ましく使用される。これは、アルカリ土類金属のフッ化物が、アルカリ金属の化合物やアルカリ土類金属の酸化物に比べて、水との反応性が低く、成膜中、あるいは、成膜後における吸水が少ないためである。さらに、アルカリ土類金属のフッ化物が、アルカリ金属の化合物に比べて、融点が高く耐熱安定性が優れるためである。電子注入層の厚みは、上記のアルカリ金属やアルカリ土類金属の酸化物、フッ化物が絶縁性であることから、0.2～10 nm程度の範囲が好ましい。

また、電子注入層として、仕事関数が4.0 eV以下の材料を十分な光透過性を有する程度に薄膜化して形成することができる。仕事関数が4.0 eV以下の材料としては、Ba、Ca、Li、Cs、Mg等が挙げられ、電子注入層の厚みは、十分な光透過性を得るために薄膜化が必要であり、0.2～50 nm、好ましくは0.2～20 nm程度とする。

電子注入輸送層として、電子輸送性有機材料にアルカリ金属あるいはアルカリ土類金属をドーピングした金属ドーピング層を形成することができる。上記の電子輸送性有機材料としては、例えば、バソキュプロイン (BCP)、バソフェナントロリン (Bphen) 等を挙げることができ、ドーピング金属材料としては、Li、Cs、Ba、Sr等が挙げられる。上記の金属ドーピング層における電子輸送性有機材料と金属のモル比率は、1:1～1:3、好ましくは1:1～1:2程度である。このような金属ドーピング層からなる電子注入輸送層の厚みは、電子移動度が大きく、かつ、光透過性が金属単体に比べて高いことから、5～1000 nm、好ましくは10～100 nm程度とする。

#### [バリア性導電層]

有機EL画像表示装置1を構成するバリア性導電層5は、成膜工程において酸

素導入を行わない真空成膜法により形成された金属、無機窒化物、無機酸化物の少なくとも1種からなる薄膜である。上記の金属としては、仕事関数が4.2 eV以上の金属が好ましく、例えば、Au、Ag、Al、Cu等を挙げることができる。また、上記の無機窒化物としては、周期律表の4族に属するTi、Zr、Hf等の元素の窒化物を挙げることができる。また、上記の無機酸化物としては、例えば、In-Sn-O、In-Zn-O、Zn-O、Zn-O-Al、Zn-Sn-O等の酸化物を挙げることができる。バリア性導電層5を形成するための酸素導入を行わない真空成膜法としては、抵抗加熱蒸着法、電子ビーム蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法、CVD法等を挙げることができる。

このようなバリア性導電層5は、水蒸気透過率が $1\text{ g/m}^2/\text{day}$ 以下、酸素透過率が $1\text{ cc/m}^2/\text{day}\cdot\text{atm}$ 以下、固有抵抗が $1.0\times 10^{-2}\Omega\cdot\text{cm}$ 以下、可視領域380～780 nmにおける光透過率が30%以上であることが好ましい。そして、このような特性を有するバリア性導電層5の厚みは、金属からなる薄膜である場合、10～50 nm、好ましくは15～30 nm程度であり、無機窒化物からなる薄膜である場合、10～500 nm、好ましくは20～100 nm程度であり、無機酸化物からなる薄膜である場合、10～500 nm、好ましくは20～200 nm程度である。

#### [陰極層]

有機EL画像表示装置1を構成する陰極層6は、透明性のある導電性材料からなるものであれば特に制限はなく、例えば、In-Sn-O、In-Zn-O、Zn-O、Zn-O-Al、Zn-Sn-O等の導電性酸化物を挙げることができる。このような陰極層6の厚みは10～500 nmの範囲が好ましく、また、可視領域380～780 nmにおける光透過率は60%以上とすることが好ましい。陰極層6の厚みが10 nm未満であると導電性が不十分となり、500 nmを超えると光透過性が不十分となり、また、製造工程、あるいは、製造後において有機EL画像表示装置を変形させた時に、陰極層6にクラック等の欠陥が発生し易くなり好ましくない。さらに、バリア性導電層5を含む陰極層6のシート抵抗は、 $20\Omega/\square$ 以下であることが好ましい。

このような陰極層6は、スパッタリング法、イオンプレーティング法、電子ビ

ーム法等の真空成膜法により形成することができる。このような陰極層 6 の形成では、酸素導入による有機層 4 の酸化がバリア性導電層 5 によって阻止され、これにより、有機層 4 の特性劣化が防止される。

尚、本発明では、陰極層 6 上にカラーフィルタ層および／または色変換蛍光体層を設けて、各色の光を色補正して色純度を高めてもよい。カラーフィルタ層としては、例えば、青色着色層、赤色着色層、緑色着色層の各層をアゾ系、フタロシアニン系、アントラキノン系等の顔料の 1 種または複数種を感光性樹脂に分散して調製した樹脂組成物を用いて形成したものとするすることができる。また、色変換蛍光体層は、例えば、所望の蛍光色素と樹脂とを分散、または可溶化させた塗布液をスピコート、ロールコート、キャストコート等の方法で塗布して成膜し、これをフォトリソグラフィ法でパターニングする方法等により赤色変換蛍光体層、緑色変換蛍光体層、青色変換蛍光体層の各層を形成したものとするすることができる。

図 2 は、本発明の有機エレクトロルミネッセント（EL）画像表示装置の他の実施形態を示す基本構成概念図である。図 2 において、有機 EL 画像表示装置 1 は、基材 1 2 と、この基材 1 2 上に順次設けられた陽極層 1 3、有機層 1 4、第一陰極層 1 5、電子輸送保護層 1 6、および、第二陰極層 1 7 とを備えている。このような有機 EL 画像表示装置 1 を構成する各部材を以下に説明する。

基材 1 2 および陽極層 1 3 は、上述の有機 EL 画像表示装置 1 を構成する基材 2、陽極層 3 と同様とすることができ、ここでの説明は省略する。

#### [有機層]

有機 EL 画像表示装置 1 を構成する有機層 1 4 は、発光層単独からなる構造、発光層の陽極層 1 3 側に正孔注入層あるいは正孔注入輸送層を設けた構造等とすることができる。

#### (1) 発光層

有機層 1 4 を構成する発光層は、以下の機能を併せ持つものである。

- ・ 注入機能：電界印加時に陽極層または正孔注入層より正孔を注入することができ、陰極層または電子注入層より電子を注入することができる機能

- ・ 輸送機能：注入した電荷（電子と正孔）を電界の力で移動させる機能
- ・ 発光機能：電子と正孔の再結合の場を提供し、これを発光につなげる機能

このような機能をもつ発光層の材料としては、従来から有機層用の発光層材料として公知の材料を使用することができ、特に制限はなく、下記のような色素系、金属錯体系、高分子系の材料を挙げることができる。

#### （色素系材料）

色素系材料としては、シクロペンダミン誘導体、テトラフェニルブタジエン誘導体、トリフェニルアミン誘導体、オキサジアゾール誘導体、ピラゾロキノリン誘導体、ジスチリルベンゼン誘導体、ジスチリルアリーレン誘導体、シロール誘導体、チオフェン環化合物、ピリジン環化合物、ペリノン誘導体、ペリレン誘導体、オリゴチオフェン誘導体、トリフマニルアミン誘導体、オキサジアゾールダイマー、ピラゾリンダイマー等を挙げることができる。

#### （金属錯体系材料）

金属錯体系材料としては、アルミキノリノール錯体、ベンゾキノリノールベリリウム錯体、ベンゾオキサゾール亜鉛錯体、ベンゾチアゾール亜鉛錯体、アゾメチル亜鉛錯体、ポルフィリン亜鉛錯体、ユーロビウム錯体、イリジウム金属錯体、プラチナ金属錯体等、中心金属にAl、Zn、Be等、または、Tb、Eu、Dy等の希土類金属を有し、配位子にオキサジアゾール、チアジアゾール、フェニルピリジン、フェニルベンゾイミダゾール、キノリン構造等を有する金属錯体等を挙げることができる。

#### （高分子系材料）

高分子系材料としては、ポリパラフェニレンビニレン誘導体、ポリチオフェン誘導体、ポリパラフェニレン誘導体、ポリシラン誘導体、ポリアセチレン誘導体等、ポリフルオレン誘導体、ポリビニルカルバゾール誘導体、上記色素体、金属錯体系発光材料を高分子化したもの等を挙げることができる。

発光層の形成は、例えば、蒸着法、印刷法、インクジェット法等によりパターン形状で形成する方法、発光層用の材料を塗工液としてスピンコーティング法、キャストリング法、ディッピング法、バーコート法、ブレードコート法、ロールコート法、グラビアコート法、フレキソ印刷法、スプレーコート法等の塗布法に

より塗布して形成する方法が挙げられる。発光層の厚みは特に制限はなく、例えば、10～200 nm程度とすることができる。

## (2) 正孔注入輸送層

正孔注入輸送層は、陽極層13により注入された正孔を発光層に輸送する機能を有するものであり、この正孔注入輸送層を陽極層13と発光層との間に介在させることにより、より低い電界で多くの正孔が発光層に注入される。このような正孔注入輸送層は、例えば、陽極層13から注入された正孔を安定に発光層へ注入する機能を有する正孔注入層、および、陽極層13から注入された正孔を発光層内へ輸送する機能を有する正孔輸送層のいずれか一方からなる場合、または、これらの両機能を有する層とすることができる。

正孔注入機能を発現する材料としては、陽極層13から発光層への正孔の注入を安定化させることが可能な材料であれば特に限定されない。具体的には、ドーピングされたポリアニリン、ポリフェニレンビニレン、ポリチオフェン、ポリピロール、ポリパラフェニレン、ポリアセチレン等の導電性高分子、または、テトラメチルフェニレンジアミン等の電子供与性化合物と、テトラシアノキノジメタン、テトラシアノエチレン等の電子受容性化合物からなる電荷移動錯体を形成する有機材料等を挙げることができる。

また、正孔輸送機能を発現する材料としては、陽極層13から注入された正孔を安定に発光層へ輸送する材料であれば特に限定されない。具体的には、ビス(N-ナフチル)-N-フェニルベンジジン( $\alpha$ -NPD)、4,4,4-トリス(3-メチルフェニルフェニルアミノ)トリフェニルアミン(MTDATA)等が挙げられる。また、高分子量の材料としては、ポリビニルカルバゾール(PVCz)、ポリ3,4-エチレンジオキシチオフェン(PEDOT)、ポリフェニレンビニレン誘導体等が好適に使用される。

正孔注入輸送層の厚みは特に制限はなく、例えば、10～300 nm、好ましくは30～100 nm程度とすることができる。

## [第一陰極層]

有機EL画像表示装置11を構成する第一陰極層15は、第二陰極層17により注入された電子を安定に発光層に注入する機能、および、電子を発光層内へ輸

送する機能のいずれか一方を有する層、または、これらの両機能を有する層とすることができる。

電子注入機能を発現する材料としては、発光層への電子注入を安定化させることができる材料であれば特に限定されない。このような材料としては、アルカリ金属やアルカリ土類金属の酸化物、フッ化物（例えば、 $\text{LiF}$ 、 $\text{NaF}$ 、 $\text{LiO}_2$ 、 $\text{MgF}_2$ 、 $\text{CaF}_2$ 、 $\text{BaF}_2$ ）等が挙げられる。これらの中で特にアルカリ土類金属のフッ化物（ $\text{MgF}_2$ 、 $\text{CaF}_2$ 、 $\text{SrF}_2$ 、 $\text{BaF}_2$ ）が、有機層 4 の安定性と寿命の向上が図れる点で好ましく使用される。これは、アルカリ土類金属のフッ化物が、アルカリ金属の化合物やアルカリ土類金属の酸化物に比べて、水との反応性が低く、成膜中、あるいは、成膜後における吸水が少ないためである。さらに、アルカリ土類金属のフッ化物が、アルカリ金属の化合物に比べて、融点が高く耐熱安定性が優れるためである。尚、第一陰極層 15 を構成するアルカリ金属および／またはアルカリ土類金属と、後述する電子輸送保護層 16 に含有されるアルカリ金属および／またはアルカリ土類金属とを同じものとするにより、同じ蒸発源での連続成膜が可能となり、成膜工程の時間短縮が図れることとなり好ましい。

また、後述する第二陰極層 17 としてインジウム酸化物のような仕事関数が 4.6 eV 以上の透明酸化物導電材料を用いた場合、第一陰極層 5 として、仕事関数が 4.0 eV 以下の材料を用いて電子注入層を形成することが好ましい。すなわち、第二陰極層 17 が仕事関数が 4.6 eV 以上の透明酸化物導電材料で形成されている場合、第二陰極層 17 と発光層との界面におけるエネルギー障壁が高くなり、低駆動電圧下では、第二陰極層 17 から発光層へ直接電子を注入することは困難である。しかし、これらの層の間に位置する第一陰極層 15 を仕事関数が 4.0 eV 以下の電子注入層とすることにより、電子の注入が容易となる。仕事関数が 4.0 eV 以下の材料としては、 $\text{Ba}$ 、 $\text{Ca}$ 、 $\text{Li}$ 、 $\text{Cs}$ 、 $\text{Mg}$  等が挙げられる。

電子輸送機能を発現する材料としては、第二陰極層 17 から、あるいは、上記の電子注入層から注入された電子を発光層内に輸送することができる材料であれば特に限定されない。具体的には、バソキュプロイン（BCP）、バソフェナント

ロリン（Bphen）等を挙げることができる。

上述のような材料からなる第一陰極層15の厚みは、十分な光透過性を得るために薄膜化が必要であり、0.1～50nm、好ましくは0.1～20nm、より好ましくは0.1～10nm程度とする。

#### 〔電子輸送保護層〕

有機EL画像表示装置11を構成する電子輸送保護層16は、有機層14と第一陰極層15の保護層としての機能と、電子輸送層としての機能の両方を有するものである。このような電子輸送保護層16は、電子輸送性の有機材料にアルカリ金属および／またはアルカリ土類金属を混合したものであり、電子移動度が大きく厚膜化することが可能であるため、発光層へ電子を安定して輸送することができ、かつ、スパッタリング成膜時の保護層として機能することができる。上記の電子輸送性有機材料としては、例えば、バソキュプロイン（BCP）、バソフェナントロリン（Bphen）等を挙げることができる。また、上記のアルカリ金属、アルカリ土類金属としては、Li、Cs、Ba、Sr、Ca等が挙げられる。電子輸送保護層16における電子輸送性有機材料とアルカリ金属やアルカリ土類金属のモル比率は、1：1～1：3、好ましくは1：1～1：2程度である。このような電子輸送保護層16の厚みは、電子移動度が大きく、かつ、光透過性が金属単体に比べて高いことから、3～1000nm、好ましくは3～300nm、より好ましくは10～100nm程度とすることができる。

#### 〔第二陰極層〕

有機EL画像表示装置11を構成する第二陰極層17は、透明性のある導電性材料からなるものであれば特に制限はなく、例えば、In-Sn-O（ITO）、In-Zn-O（IZO）、Zn-O、Zn-O-Al、Zn-Sn-O等の導電性酸化物を挙げることができる。これらの中で、ITO、IZOが特に好ましく使用される。ITO、IZOは導電性および光透過性が高く、電気抵抗率が低いことから、光の取り出し効率を向上させるとともに、有機層14の駆動電圧を低電圧化することができる。

このような第二陰極層17の厚みは10～500nmの範囲、特に50～300nmの範囲が好ましく、また、可視領域380～780nmにおける光透過率

は50%以上、特に80%以上とすることが好ましい。第二陰極層17の厚みが10nm未満であると導電性が不十分となり、500nmを超えると光透過性が不十分となり、また、製造工程、あるいは、製造後において有機EL画像表示装置を変形させた時に、第二陰極層7にクラック等の欠陥が発生し易くなり好ましくない。

このような第二陰極層17は、スパッタリング法、イオンプレーティング法、電子ビーム法等の真空成膜法により形成することができる。例えば、スパッタリング法による第二陰極層17の形成では、上記の電子輸送保護層16の存在によって、数百ボルトで高照射量のアルゴンイオンによる衝撃が有機層14に加わることが防止され、また、酸素導入による有機層14、第一陰極層15の酸化が防止される。

尚、本発明では、第二陰極層17上にカラーフィルタ層および／または色変換蛍光体層を設けて、各色の光を色補正して色純度を高めてもよい。カラーフィルタ層としては、例えば、青色着色層、赤色着色層、緑色着色層の各層をアゾ系、フタロシアニン系、アントラキノン系等の顔料の1種または複数種を感光性樹脂に分散して調製した樹脂組成物を用いて形成したものとすることができる。また、色変換蛍光体層は、例えば、所望の蛍光色素と樹脂とを分散、または可溶化させた塗布液をスピンコート、ロールコート、キャストコート等の方法で塗布して成膜し、これをフォトリソグラフィ法でパターニングする方法等により赤色変換蛍光体層、緑色変換蛍光体層、青色変換蛍光体層の各層を形成したものとすることができる。

次に、実施例を示して本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

#### [実施例1]

基材として、25mm×25mm、厚み0.7mmの透明ガラス基板（NHテクノグラス（株）製 無アルカリガラスNA35）を準備し、この透明ガラス基板を定法にしたがって洗浄した後、マグネトロンスパッタリング法によりAl薄膜（厚み100nm）を形成した。上記のAl薄膜形成では、スパッタガスとしてArを使用し、圧力0.15Pa、DC出力200Wとした。次に、上記のA

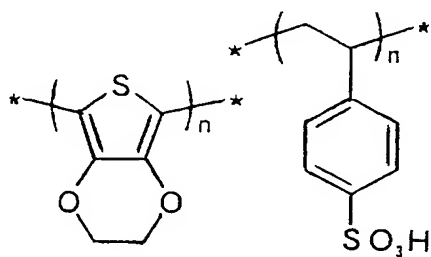


I 薄膜上に、正孔注入を促進させる役割をもたせるために、酸化インジウムスズ (ITO) の薄膜 (厚み 20 nm) をマグネトロンスパッタリング法により形成した。上記の ITO 薄膜形成では、スパッタガスとして Ar と O<sub>2</sub> の混合ガス (体積比 Ar : O<sub>2</sub> = 100 : 1) を使用し、圧力 0.1 Pa、DC 出力 150 W とした。

次に、この Al 薄膜と ITO 薄膜からなる陽極層について、ダイヤインスツルメンツ (株) 製 低抵抗率計 Loresta-GP (MCP-T600)、プローブ PSP タイプ (電極間隔 1.5 mm) を用いて四探針法により表面抵抗値を測定した結果、0.5 Ω/□であった。

次いで、上記の陽極層上に感光性レジスト (東京応化工業 (株) 製 OFPR-800) を塗布し、マスク露光、現像 (東京応化工業 (株) 製 NMD3 を使用)、エッチングを行って、幅 2 mm のライン状の陽極を 2 本形成した。尚、この陽極のパターニングはドライエッチングでも可能であった。

次に、陽極層を備えた透明ガラス基板を酸素プラズマ下に曝し、その後、大気中にて、陽極を覆うように透明ガラス基板上に下記構造式 (1) で示されるポリエチレンジオキシチオフェン (PEDOT) とポリスチレンスルホネート (PSS) との混合物であるバイエル社製 Baytron P CH8000 をスピコート法により塗布、乾燥して正孔注入輸送層 (厚み 80 nm) を形成した。

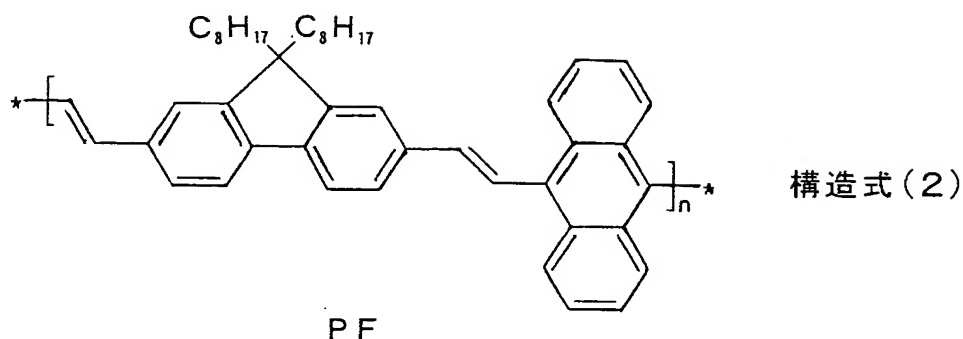


構造式 (1)

PEDOT-PSS

次いで、低酸素 (酸素濃度 1 ppm 以下)、低湿度 (水蒸気濃度 1 ppm 以下) 状態のグローブボックス中にて、正孔注入輸送層上に下記構造式 (2) で示されるポリ (ジオクチルジビニレンフルオレン-*c*o-アントラセン) (PF) である

ADS (株) 製 ADS106GE) をスピコート法により塗布、乾燥して発光層 (厚み 80 nm) を形成した。



更に、上記の発光層上に Ca を 5 nm の厚みで蒸着して電子注入層を形成した。蒸着条件は、真空度  $5 \times 10^{-5}$  Pa、成膜速度 1 Å/秒とした。この電子注入層の形成では、マスクを使用して、陽極層と直交するように幅 2 mm のライン状の電子注入層を 2 本形成した。

次に、対向ターゲット式マグネトロンスパッタリング装置を用いて TiN 薄膜 (厚み 50 nm) を成膜してバリア性導電層とした。このバリア性導電層の形成では、マスクを使用して、幅 2 mm のライン状のバリア性導電層を電子注入層上に形成した。TiN 薄膜の成膜は、スパッタガスとして Ar、N<sub>2</sub> を使用し、圧力  $2 \times 10^{-2}$  Pa、RF 出力 100 W、DC 出力 150 W とした。

次いで、マグネトロンスパッタリング法により ITO 薄膜 (厚み 150 nm) を成膜して陰極層とした。この陰極層の形成では、マスクを使用して、幅 2 mm のライン状の陰極層をバリア性導電層上に形成した。上記の ITO 薄膜の成膜は、スパッタガスとして Ar と O<sub>2</sub> の混合ガス (体積比 Ar : O<sub>2</sub> = 100 : 1) を使用し、圧力  $5.5 \times 10^{-2}$  Pa、RF 出力 100 W、DC 出力 150 W、成膜速度 4 Å/秒とした。

尚、透明ガラス基板上に、上記と同条件で別途 TiN 薄膜と ITO 薄膜を形成し、TiN 薄膜を含む ITO 薄膜の表面抵抗値を三菱化学 (株) 製 Loresta-AP を用いて四探針法により測定した結果、 $19 \Omega/\square$  であった。

また、透明ガラス基板上に、上記と同条件で別途 TiN 薄膜を形成し、これに

ついて、下記の条件で水蒸気透過率、酸素透過率、固有抵抗および可視領域 380～780 nm における光透過率を測定した。その結果、水蒸気透過率は  $0.2 \text{ g/m}^2/\text{day}$ 、酸素透過率は  $0.2 \text{ cc/m}^2/\text{day} \cdot \text{atm}$ 、固有抵抗は  $3.0 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 、可視領域平均透過率は約 70% であった。

(水蒸気透過率の測定)

水蒸気透過率測定装置 (MOCON 社製 PERMATRAN-W 3/31) を用い、 $37.8^\circ\text{C}$ 、100% RH の条件で測定する。

(酸素透過率の測定)

酸素ガス透過率測定装置 (MOCON 社製 OX-TRAN 2/20) を用い、 $23^\circ\text{C}$ 、90% RH の条件で測定する。

(固有抵抗の測定)

測定した表面抵抗値 ( $\Omega/\square$ ) に膜厚 (cm) を乗じて固有抵抗値 ( $\Omega \cdot \text{cm}$ ) を算出する。膜厚はセイコーインスツルメンツ (株) 製 Nanopics 1000 を用い、膜断面を計測する。

(光透過率の測定)

紫外可視分光光度計 ((株) 島津製作所製 UV-2200A) を用い、室温、大気中で測定する。

次に、マグネトロンスパッタリング法により  $\text{SiO}_2$  膜 (厚み  $5 \mu\text{m}$ ) を封止膜として形成した。成膜は、ターゲットとして  $\text{SiO}_x$  ( $x=1\sim 2$ ) を使用し、スパッタガスとして Ar と  $\text{O}_2$  の混合ガス (体積比 Ar :  $\text{O}_2=200:1$ ) を使用し、圧力  $0.5 \text{ Pa}$ 、RF 出力  $150 \text{ W}$ 、DC 出力  $200 \text{ W}$  とした。

以上により、幅 2 mm のライン状にパターニングされた陽極層と、この陽極層に直交するように幅 2 mm のライン状で形成された電子注入層、バリア性導電層、陰極層を備え、4ヶ所の発光エリア (面積  $4 \text{ mm}^2$ ) を有する有機 EL 表示装置を作製した。

この有機 EL 表示装置の陽極層と陰極層に電圧 6 V を印加した時の電流密度は  $280 \text{ mA/cm}^2$  で、上面 (陰極層) 側から測定した発光エリアの輝度は  $22000 \text{ cd/m}^2$  であった。また、上記の有機 EL 表示装置を 20 mA で 240 時間連続駆動させた後の発光エリア面を光学顕微鏡で観察 (30 倍) したところ、ダ

ークスポットは存在しなかった。この結果より、上記発光エリアでは、TiN薄膜からなるバリア性導電層が存在することにより、陰極層形成時の酸素導入による発光層や電子注入層の酸化が防止されていることが確認された。

#### [実施例 2]

バリア性導電層として、TiN薄膜の代わりにZrN薄膜（厚み50nm）を同条件で成膜した他は、実施例1と同様にして、有機EL表示装置を作製した。

尚、実施例1と同様にして、ZrN薄膜を含むITO薄膜の表面抵抗値を測定した結果、 $20\Omega/\square$ であった。また、実施例1と同様にして、ZrN薄膜の水蒸気透過率、酸素透過率、固有抵抗および可視領域380～780nmにおける光透過率を測定した結果、水蒸気透過率は $0.3\text{ g/m}^2/\text{day}$ 、酸素透過率は $0.2\text{ cc/m}^2/\text{day} \cdot \text{atm}$ 、固有抵抗は $3.4 \times 10^{-4}\Omega \cdot \text{cm}$ 、可視領域平均透過率は約70%であった。

上記の有機EL表示装置の陽極と陰極に電圧6Vを印加した時の電流密度は $260\text{ mA/cm}^2$ であり、上面（陰極層）側から測定した発光エリアの輝度は $20000\text{ cd/m}^2$ であった。また、上記の有機EL表示装置を20mAで240時間連続駆動させた後の発光エリア面を光学顕微鏡で観察（30倍）したところ、ダークスポットは存在しなかった。この結果より、上記発光エリアでは、ZrN薄膜からなるバリア性導電層が存在することにより、陰極層形成時の酸素導入による発光層や電子注入層の酸化が防止されていることが確認された。

#### [実施例 3]

バリア性導電層として、TiN薄膜の代わりにAu薄膜（厚み30nm）を真空蒸着法（真空度 $5 \times 10^{-5}\text{ Pa}$ 、成膜速度 $0.5\text{ \AA/秒}$ ）で形成した他は、実施例1と同様にして、有機EL表示装置を作製した。

尚、実施例1と同様にして、Au薄膜を含むITO薄膜の表面抵抗値を測定した結果、 $15\Omega/\square$ であった。また、実施例1と同様にして、Au薄膜の水蒸気透過率、酸素透過率、固有抵抗および可視領域380～780nmにおける光透過率を測定した結果、水蒸気透過率は $0.1\text{ g/m}^2/\text{day}$ 、酸素透過率は $0.1\text{ cc/m}^2/\text{day} \cdot \text{atm}$ 、固有抵抗は $1.6 \times 10^{-4}\Omega \cdot \text{cm}$ 、可視領域平均透過率は約40%であった。

上記の有機EL表示装置の陽極層と陰極層に電圧6Vを印加した時の電流密度は $330\text{mA}/\text{cm}^2$ であり、上面（陰極層）側から測定した発光エリアの輝度は $15000\text{cd}/\text{m}^2$ であった。また、上記の有機EL表示装置を20mAで240時間連続駆動させた後の発光エリア面を光学顕微鏡で観察（30倍）したところ、ダークスポットは存在しなかった。この結果より、上記発光エリアでは、Au薄膜からなるバリア性導電層が存在することにより、陰極層形成時の酸素導入による発光層や電子注入層の酸化が防止されていることが確認された。

#### [実施例4]

バリア性導電層として、Au薄膜の代わりにAl薄膜（厚み30nm）を形成した他は、実施例3と同様にして、有機EL表示装置を作製した。

尚、実施例1と同様にして、Al薄膜を含むITO薄膜の表面抵抗値を測定した結果、 $14\Omega/\square$ であった。また、実施例1と同様にして、Al薄膜の水蒸気透過率、酸素透過率、固有抵抗および可視領域380～780nmにおける光透過率を測定した結果、水蒸気透過率は $0.1\text{g}/\text{m}^2/\text{day}$ 、酸素透過率は $0.1\text{cc}/\text{m}^2/\text{day}\cdot\text{atm}$ 、固有抵抗は $1.5\times 10^{-4}\Omega\cdot\text{cm}$ 、可視領域平均透過率は約40%であった。

上記の有機EL表示装置の陽極層と陰極層に電圧6Vを印加した時の電流密度は $320\text{mA}/\text{cm}^2$ で、上面（陰極層）側から測定した発光エリアの輝度は $15000\text{cd}/\text{m}^2$ であった。また、上記の有機EL表示装置を20mAで240時間連続駆動させた後の発光エリア面を光学顕微鏡で観察（30倍）したところ、ダークスポットは存在しなかった。この結果より、上記発光エリアでは、Al薄膜からなるバリア性導電層が存在することにより、陰極層形成時の酸素導入による発光層や電子注入層の酸化が防止されていることが確認された。

#### [実施例5]

バリア性導電層として、TiN薄膜の代わりに無機酸化物であるITO薄膜（厚み50nm）を成膜した他は、実施例1と同様にして、有機EL表示装置を作製した。ITO薄膜の成膜は、スパッタガスとしてArを使用し、圧力 $3\times 10^{-2}\text{Pa}$ 、RF出力500W、DC出力100W、成膜速度 $1\text{\AA}/\text{秒}$ とした。

尚、実施例1と同様にして、バリア性導電層としてのITO薄膜を含む陰極I

T O 薄膜の表面抵抗値を測定した結果、 $20\ \Omega/\square$ であった。また、実施例 1 と同様に、I T O 薄膜の水蒸気透過率、酸素透過率、固有抵抗および可視領域  $380\sim 780\text{ nm}$  における光透過率を測定した結果、水蒸気透過率は  $0.2\text{ g}/\text{m}^2/\text{day}$ 、酸素透過率は  $0.2\text{ cc}/\text{m}^2/\text{day}\cdot\text{atm}$ 、固有抵抗は  $2.5\times 10^{-4}\ \Omega\cdot\text{cm}$ 、可視領域平均透過率は約 70%であった。

上記の有機 E L 表示装置の陽極層と陰極層に電圧 6 V を印加した時の電流密度は  $280\text{ mA}/\text{cm}^2$  であり、上面（陰極層）側から測定した発光エリアの輝度は  $27000\text{ cd}/\text{m}^2$  であった。また、上記の有機 E L 表示装置を 20 mA で 240 時間連続駆動させた後の発光エリア面を光学顕微鏡で観察（30 倍）したところ、ダークスポットは存在しなかった。この結果より、上記発光エリアでは、I T O 薄膜からなるバリア性導電層が存在することにより、陰極層形成時の酸素導入による発光層や電子注入層の酸化が防止されていることが確認された。

#### [実施例 6]

バリア性導電層として、I T O 薄膜の代わりに、同じく無機酸化物である酸化インジウム亜鉛（I Z O）薄膜を形成した他は、実施例 5 と同様に、有機 E L 表示装置を作製した。

尚、実施例 1 と同様に、I Z O 薄膜を含む I T O 薄膜の表面抵抗値を測定した結果、 $20\ \Omega/\square$ であった。また、実施例 1 と同様に、I Z O 薄膜の水蒸気透過率、酸素透過率、固有抵抗および可視領域  $380\sim 780\text{ nm}$  における光透過率を測定した結果、水蒸気透過率は  $0.2\text{ g}/\text{m}^2/\text{day}$ 、酸素透過率は  $0.2\text{ cc}/\text{m}^2/\text{day}\cdot\text{atm}$ 、固有抵抗は  $2.4\times 10^{-4}\ \Omega\cdot\text{cm}$ 、可視領域平均透過率は約 70%であった。

上記の有機 E L 表示装置の陽極層と陰極層に電圧 6 V を印加した時の電流密度は  $280\text{ mA}/\text{cm}^2$  であり、上面（陰極層）側から測定した発光エリアの輝度は  $26000\text{ cd}/\text{m}^2$  であった。また、上記の有機 E L 表示装置を 20 mA で 240 時間連続駆動させた後の発光エリア面を光学顕微鏡で観察（30 倍）したところ、ダークスポットは存在しなかった。この結果より、上記発光エリアでは、I Z O 薄膜からなるバリア性導電層が存在することにより、陰極層形成時の酸素導入による発光層や電子注入層の酸化が防止されていることが確認された。

#### [比較例 1]

バリア性導電層を形成しない他は、実施例 1 と同様にして、有機 EL 表示装置を作製した。

この有機 EL 表示装置の陽極層と陰極層に電圧 6 V を印加した時の電流密度は  $110 \text{ mA/cm}^2$  で、上面（陰極層）側から測定した発光エリアの輝度は  $8000 \text{ cd/m}^2$  であった。また、上記の有機 EL 表示装置を 20 mA で 240 時間連続駆動させた後の発光エリア面を光学顕微鏡で観察（30 倍）したところ、直径約 0.1 mm のダークスポットが  $1 \text{ mm}^2$  の範囲に数個の割合で確認された。この結果より、上記発光エリアでは、陰極形成時の酸素導入により発光層や電子注入層が酸化されていることが確認された。

#### [比較例 2]

TiN 薄膜からなるバリア性導電層の代わりに、酸素導入を行うスパッタリング法により、ITO 薄膜（厚み 50 nm）を成膜した他は、実施例 1 と同様にして、有機 EL 表示装置を作製した。この ITO 薄膜の成膜条件は、スパッタガスとして Ar と  $\text{O}_2$  の混合ガス（体積比 Ar :  $\text{O}_2 = 100 : 1$ ）を使用し、圧力  $5 \times 10^{-2} \text{ Pa}$ 、RF 出力 100 W、DC 出力 150 W、成膜速度  $4 \text{ Å/秒}$  とした。

尚、実施例 1 と同様にして、ITO 薄膜の表面抵抗値を測定した結果、 $19 \Omega/\square$  であった。また、実施例 1 と同様にして、ITO 薄膜の水蒸気透過率、酸素透過率、固有抵抗および可視領域 380 ~ 780 nm における光透過率を測定した結果、水蒸気透過率は  $0.2 \text{ g/m}^2/\text{day}$ 、酸素透過率は  $0.3 \text{ cc/m}^2/\text{day} \cdot \text{atm}$ 、固有抵抗は  $2.1 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 、可視領域平均透過率は約 80 % であった。

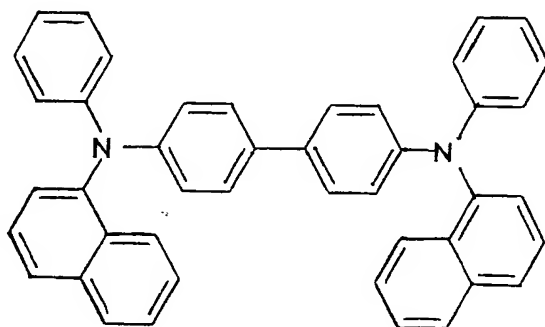
上記の有機 EL 表示装置の陽極層と陰極層に電圧 6 V を印加した時の電流密度は  $110 \text{ mA/cm}^2$  で、上面（陰極層）側から測定した発光エリアの輝度は  $8000 \text{ cd/m}^2$  であった。また、上記の有機 EL 表示装置を 20 mA で 240 時間連続駆動させた後の発光エリア面を光学顕微鏡で観察（30 倍）したところ、直径約 0.1 mm のダークスポットが  $1 \text{ mm}^2$  の範囲に数個の割合で確認された。この結果より、上記発光エリアでは、酸素導入を行う ITO 薄膜や陰極層形成時に、

発光層や電子注入層が酸化されていることが確認された。

[実施例 7]

まず、実施例 1 と同様にして、透明ガラス基板上に幅 2 mm のライン状の陽極を 2 本形成した。

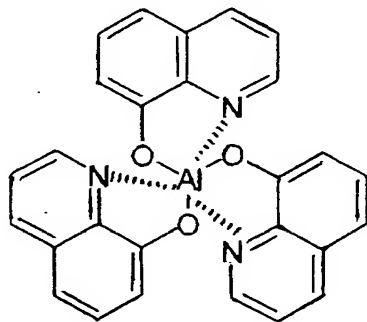
次に、陽極を備えた透明ガラス基板を酸素プラズマ下に曝し、その後、真空加熱蒸着法により、陽極層を覆うように透明ガラス基板上に下記構造式 (3) で示されるビス (N-ナフチル) -N-フェニルベンジジン ( $\alpha$ -NPD) からなる正孔輸送層 (厚み 50 nm) を形成した。この正孔輸送層の成膜条件は、真空度  $5 \times 10^{-5}$  Pa、成膜速度 3 Å/秒、加熱温度 350 °C とした。



構造式 (3)

$\alpha$  NPD

次いで、真空蒸着法により、正孔輸送層上に下記構造式 (4) で示されるトリス (8-キノリノラト) アルミニウム錯体 (Alq3) を成膜して発光層 (厚み 60 nm) を形成した。この発光層の成膜条件は、真空度  $5 \times 10^{-5}$  Pa、成膜速度 3 Å/秒とした。

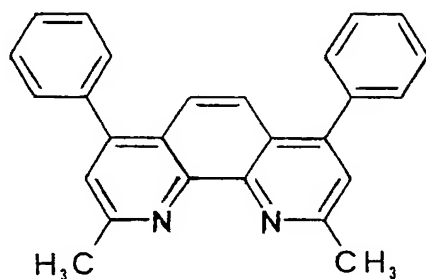


構造式 (4)

Alq3



更に、真空蒸着法により、上記の発光層上に下記構造式（５）で示されるバソ  
 キュプロイン（ＢＣＰ）とＬｉの共蒸着層を成膜して電子注入層（厚み２０ｎｍ）  
 を形成した。この蒸着条件は、真空度 $5 \times 10^{-5}$ Pa、各材料による成膜速度３  
 Å／秒とした。



構造式（５）

ＢＣＰ

次いで、実施例１と同様にして、バリア性導電層と陰極層を形成し、更に、封  
 止膜を形成した。

以上により、幅２ｍｍのライン状にパターンニングされた陽極と、この陽極層に  
 直交するように幅２ｍｍのライン状で形成されたバリア性導電層、陰極層を備え、  
 ４ヶ所の発光エリア（面積４ｍｍ<sup>２</sup>）を有する有機ＥＬ表示装置を作製した。

この有機ＥＬ表示装置の陽極層と陰極層に電圧６Ｖを印加した時の電流密度は  
 ３．６ｍＡ／ｃｍ<sup>２</sup>であり、上面（陰極層）側から測定した発光エリアの輝度は２  
 ００ｃｄ／ｍ<sup>２</sup>であった。また、上記の有機ＥＬ表示装置を２０ｍＡで２４０時間  
 連続駆動させた後の発光エリア面を光学顕微鏡で観察（３０倍）したところ、ダ  
 ークスポットは存在しなかった。この結果より、上記発光エリアでは、ＴｉＮ薄  
 膜からなるバリア性導電層が存在することにより、陰極層形成時の酸素導入によ  
 る発光層や電子注入層の酸化が防止されていることが確認された。

#### 〔実施例８〕

バリア性導電層として、ＴｉＮ薄膜の代わりにＺｒＮ薄膜（厚み５０ｎｍ）を  
 同条件で成膜した他は、実施例７と同様にして、有機ＥＬ表示装置を作製した。

この有機ＥＬ表示装置の陽極層と陰極層に電圧６Ｖを印加した時の電流密度は

3.  $6\text{ mA}/\text{cm}^2$ で、上面（陰極層）側から測定した発光エリアの輝度は $210\text{ cd}/\text{m}^2$ であった。また、上記の有機EL表示装置を $20\text{ mA}$ で $240$ 時間連続駆動させた後の発光エリア面を光学顕微鏡で観察（ $30$ 倍）したところ、ダークスポットは存在しなかった。この結果より、上記発光エリアでは、ZrN薄膜からなるバリア性導電層が存在することにより、陰極層形成時の酸素導入による発光層や電子注入層の酸化が防止されていることが確認された。

#### [比較例3]

バリア性導電層を形成しない他は、実施例7と同様にして、有機EL表示装置を作製した。

この有機EL表示装置の陽極層と陰極層に電圧 $6\text{ V}$ を印加した時の電流密度は $3.0\text{ mA}/\text{cm}^2$ で、上面（陰極層）側から測定した発光エリアの輝度は $150\text{ cd}/\text{m}^2$ であった。また、上記の有機EL表示装置を $20\text{ mA}$ で $240$ 時間連続駆動させた後の発光エリア面を光学顕微鏡で観察（ $30$ 倍）したところ、直径約 $0.1\text{ mm}$ のダークスポットが $1\text{ mm}^2$ の範囲に数個の割合で確認された。この結果より、上記発光エリアでは、陰極層形成時の酸素導入により発光層や電子注入層が酸化されていることが確認された。

#### [実施例9]

まず、実施例1と同様にして、透明ガラス基板上に幅 $2\text{ mm}$ のライン状の陽極を2本形成した。

次に、実施例7と同様にして、正孔輸送層（厚み $50\text{ nm}$ ）、発光層（厚み $60\text{ nm}$ ）、電子注入層（厚み $20\text{ nm}$ ）を形成した。

次いで、実施例1と同様にして、バリア性導電層と陰極層を形成し、更に、封止膜を形成した。但し、バリア性導電層として、TiN薄膜の代わりにAl薄膜（厚み $30\text{ nm}$ ）を真空蒸着法（真空度 $5 \times 10^{-5}\text{ Pa}$ 、成膜速度 $0.5\text{ Å}/\text{秒}$ ）で形成した。

以上により、幅 $2\text{ mm}$ のライン状にパターニングされた陽極層と、この陽極層に直交するように幅 $2\text{ mm}$ のライン状で形成されたバリア性導電層、陰極層を備え、4ヶ所の発光エリア（面積 $4\text{ mm}^2$ ）を有する有機EL表示装置を作製した。

この有機EL表示装置の陽極層と陰極層に電圧 $6\text{ V}$ を印加した時の電流密度は

4.  $0\text{ mA/cm}^2$ であり、上面（陰極層）側から測定した発光エリアの輝度は  $100\text{ cd/m}^2$ であった。また、上記の有機EL表示装置を  $20\text{ mA}$ で  $240$ 時間連続駆動させた後の発光エリア面を光学顕微鏡で観察（ $30$ 倍）したところ、ダークスポットは存在しなかった。この結果より、上記発光エリアでは、 $\text{TiN}$ 薄膜からなるバリア性導電層が存在することにより、陰極層形成時の酸素導入による発光層や電子注入層の酸化が防止されていることが確認された。

#### [実施例 10]

基材として、 $25\text{ mm} \times 25\text{ mm}$ 、厚み  $0.7\text{ mm}$ の透明ガラス基板（NHテクノグラス社製 無アルカリガラスNA35）を準備し、この透明ガラス基板を定法にしたがって洗浄した後、マグネトロンスパッタリング法により膜厚  $150\text{ nm}$ のCr薄膜を形成した。このCr薄膜の形成では、スパッタガスとしてArを使用し、圧力  $0.3\text{ Pa}$ 、DC出力  $1.0\text{ kW}$ とした。次いで、上記のCr薄膜上に感光性レジスト（東京応化工業（株）製OFPR-800）を塗布し、マスク露光、現像（東京応化工業（株）製NMD3を使用）、エッチング（エッチング溶液：ザ・インクテック（株）製MR-E2000）を行って、幅  $2\text{ mm}$ のライン状の陽極層を2本形成した。尚、この陽極層のパターニングはドライエッチングでもよい。

次に、上記の陽極層を覆うように透明ガラス基板上に、上記構造式（1）で示されるポリエチレンジオキシチオフェン（PEDOT）とポリスチレンスルホネート（PSS）との混合物であるバイエル社製Baytron PCH8000をスピンコート法により塗布、乾燥して正孔注入輸送層（厚み  $80\text{ nm}$ ）を形成した。

次いで、酸素濃度  $0.8\text{ ppm}$ 以下、湿度  $1\text{ ppm}$ 以下（露点  $-11.5^\circ\text{C}$ ）の環境条件であるグローブボックス中にて、正孔注入輸送層上に上記構造式（2）で示されるポリ（ジオクチルジビニレンフルオレン-*c*o-アントラセン）（PF）であるADS（株）製ADS106GE）をスピンコート法により塗布、乾燥して発光層（厚み  $80\text{ nm}$ ）を形成した。

更に、上記の発光層上にCaを真空加熱蒸着により  $3\text{ nm}$ の厚みで成膜して第一陰極層を形成した。

次に、第一陰極層上に、上記構造式（５）に示すバソキュプロイン（BCP）とLiの共蒸着膜（厚み50nm）を成膜して電子輸送保護層とした。この電子輸送保護層の成膜条件は、真空度 $5 \times 10^{-5}$ Paとし、また、BCPとLiのモル比率が1：2になるようにBCPの成膜速度を2Å／秒に調節した。

次に、マグネトロンスパッタリング法によりIZO薄膜（厚み150nm）を電子輸送保護層上に成膜して第二陰極層とした。この第二陰極層の形成では、上記の発光層へのスパッタダメージを軽減するため、対向ターゲット式マグネトロンスパッタリング装置を用いた。また、第二陰極層の成膜条件として、スパッタガスはArとO<sub>2</sub>の混合ガス（体積比Ar：O<sub>2</sub>=400：1）を使用し、圧力0.1Pa、RF出力100W、DC出力150Wとした。そして、成膜速度4Å／秒でガス圧 $5.5 \times 10^{-2}$ Paの条件下でマスクを使用して幅2mmのライン状の第二陰極層を上記の陽極層と交差するように形成した。

以上により、幅2mmのライン状にパターンニングされた陽極層と、この陽極に直交するように幅2mmのライン状で形成された第二陰極層を備え、4ヶ所の発光エリア（面積4mm<sup>2</sup>）を有する有機EL表示装置を作製した。

この有機EL表示装置の陽極層と第二陰極層に電圧5Vを印加した時の電流密度は47mA／cm<sup>2</sup>で、上面（陰極層）側から測定した発光エリアの輝度は約1800cd／m<sup>2</sup>であった。また、上記の有機EL表示装置を0.5mAで240時間連続駆動させた後の発光エリア面を光学顕微鏡で観察（30倍）したところ、ダークスポットは存在しなかった。この結果より、上記発光エリアでは、電子輸送保護層が存在することにより、第二陰極層の形成時における発光層や第一陰極層の劣化、酸化が防止されていることが確認された。

#### 〔実施例11〕

第二陰極層として、IZO薄膜の代わりにTiN薄膜を設けた他は、実施例10と同様にして、有機EL表示装置を作製した。TiN薄膜の成膜条件として、スパッタガスはArガスのみを使用し、圧力0.1Pa、RF出力100W、DC出力150Wとした。そして、成膜速度4Å／秒でガス圧 $5.5 \times 10^{-2}$ Paの条件下で厚み150nmのTiN薄膜を形成した。

上記の有機EL表示装置の陽極層と第二陰極層に電圧5Vを印加した時の電流

密度は $42\text{ mA/cm}^2$ で、上面（陰極層）側から測定した発光エリアの輝度は約 $1700\text{ cd/m}^2$ であった。また、上記の有機EL表示装置を $0.5\text{ mA}$ で240時間連続駆動させた後の発光エリア面を光学顕微鏡で観察（30倍）したところ、ダークスポットは存在しなかった。この結果より、上記発光エリアでは、電子輸送保護層が存在することにより、第二陰極層の形成時における発光層や第一陰極層の劣化、酸化が防止されていることが確認された。

#### [実施例12]

Liの代わりにCaをバソキュプロイン（BCP）に含有させた電子輸送保護層（厚み $50\text{ nm}$ ）を設けた他は、実施例10と同様にして、有機EL表示装置を作製した。尚、BCPとCaのモル比率が1：2になるようにBCPの成膜速度を調節した。

上記の有機EL表示装置の陽極層と第二陰極層に電圧 $5\text{ V}$ を印加した時の電流密度は $50\text{ mA/cm}^2$ で、上面（陰極層）側から測定した発光エリアの輝度は約 $1800\text{ cd/m}^2$ であった。また、上記の有機EL表示装置を $0.5\text{ mA}$ で240時間連続駆動させた後の発光エリア面を光学顕微鏡で観察（30倍）したところ、ダークスポットは存在しなかった。この結果より、上記発光エリアでは、電子輸送保護層が存在することにより、第二陰極層の形成時における発光層や第一陰極層の劣化、酸化が防止されていることが確認された。

#### [比較例4]

第一陰極層を設けない他は、実施例12と同様にして、有機EL表示装置を作製した。

上記の有機EL表示装置の陽極層と第二陰極層に電圧 $5\text{ V}$ を印加した時の電流密度は $6\text{ mA/cm}^2$ で、上面（陰極層）側から測定した発光エリアの輝度は約 $500\text{ cd/m}^2$ であり、実施例10～12の有機EL表示装置に比べて発光特性は悪いものであった。ただし、上記の有機EL表示装置を $1.0\text{ mA}$ で240時間連続駆動させた後の発光エリア面を光学顕微鏡で観察（30倍）したところ、ダークスポットは存在しなかった。この結果より、上記発光エリアでは、電子輸送保護層が存在することにより、第二陰極層の形成時における発光層の劣化、酸化が防止されていることが確認された。また、共役系高分子からなる有機EL素子

において、アルカリ金属またはアルカリ土類金属からなる第一電極層が設けられていないことにより、発光特性が低下することを確認した。

[比較例 5]

電子輸送保護層として、Li を含有せずバソキュプロイン (BCP) のみからなる電子輸送保護層を設けた他は、実施例 10 と同様にして、有機 EL 表示装置を作製した。

上記の有機 EL 表示装置の陽極層と第二陰極層に電圧 5 V を印加した時の電流密度は  $0.04 \text{ mA/cm}^2$  で、上面 (陰極層) 側から測定した発光エリアの輝度は約  $0.1 \text{ cd/m}^2$  であり、実施例 10 ~ 12 の有機 EL 表示装置に比べて発光特性は極めて悪いものであった。ただし、上記の有機 EL 表示装置を  $1.0 \text{ mA}$  で 240 時間連続駆動させた後の発光エリア面を光学顕微鏡で観察 (30 倍) したところ、ダークスポットは存在しなかった。この結果より、上記発光エリアでは、電子輸送保護層が存在することにより、第二陰極層の形成時における発光層や第一陰極層の劣化、酸化が防止されていることが確認された。また、電子輸送保護層にアルカリ金属やアルカリ土類金属が含有されていないことにより、電子輸送保護層の電荷輸送能が減少し、電界強度が低下したため、発光特性が低下することを確認した。

[比較例 6]

電子輸送保護層を形成しない他は、実施例 10 と同様にして、有機 EL 表示装置を作製した。

上記の有機 EL 表示装置の陽極層と第二陰極層に電圧 5 V を印加した時の電流密度は  $30 \text{ mA/cm}^2$  で、上面 (陰極層) 側から測定した発光エリアの輝度は約  $1200 \text{ cd/m}^2$  であり、実施例 10 ~ 12 の有機 EL 表示装置に比べて発光特性は低下するものであった。また、上記の有機 EL 表示装置を  $0.5 \text{ mA}$  で 240 時間連続駆動させた後の発光エリア面を光学顕微鏡で観察 (30 倍) したところ、直径約  $0.1 \text{ mm}$  のダークスポットが  $1 \text{ mm}^2$  の範囲に数個の割合で確認された。この結果より、上記発光エリアでは、第二陰極層の形成時に発光層や第一陰極層の劣化、酸化が生じていることが確認された。

[実施例 13]

まず、実施例 10 と同様にして、陽極層を形成した。

次に、上記の陽極層を覆うように透明ガラス基板上に、上記構造式 (3) に示すビス (N-ナフチル) -N-フェニルベンジジン ( $\alpha$ -NPD) を真空加熱蒸着法により成膜して正孔注入輸送層 (厚み 40 nm) を形成した。

次いで、正孔注入輸送層上に真空蒸着法により上記構造式 (4) に示すアルミニウムキノリノール金属錯体 (Alq3) を成膜して発光層 (厚み 60 nm) を形成した。

次に、上記の発光層上に Li を真空加熱蒸着により 3 nm の厚みで成膜して第一陰極層を形成した。その後、実施例 1 と同様にして、電子輸送保護層、および、第二陰極層を形成し、有機 EL 表示装置を作製した。

この有機 EL 表示装置の陽極層と第二陰極層に電圧 6 V を印加した時の電流密度は  $13 \text{ mA/cm}^2$  で、上面 (陰極層) 側から測定した発光エリアの輝度は約  $370 \text{ cd/m}^2$  であった。また、上記の有機 EL 表示装置を 2.5 mA で 240 時間連続駆動させた後の発光エリア面を光学顕微鏡で観察 (30 倍) したところ、ダークスポットは存在しなかった。この結果より、上記発光エリアでは、電子輸送保護層が存在することにより、第二陰極層の形成時における発光層や第一陰極層の劣化、酸化が防止されていることが確認された。

#### [実施例 14]

第二陰極層として、IZO 薄膜の代わりに TiN 薄膜を設けた他は、実施例 13 と同様にして、有機 EL 表示装置を作製した。TiN 薄膜の成膜条件として、スパッタガスは Ar ガスのみを使用し、圧力 0.1 Pa、RF 出力 100 W、DC 出力 150 W とした。そして、成膜速度  $4 \text{ Å/秒}$  でガス圧  $5.5 \times 10^{-2} \text{ Pa}$  の条件下で厚み 150 nm の TiN 薄膜を形成した。

上記の有機 EL 表示装置の陽極層と第二陰極層に電圧 6 V を印加した時の電流密度は  $12 \text{ mA/cm}^2$  で、上面 (陰極層) 側から測定した発光エリアの輝度は約  $340 \text{ cd/m}^2$  であった。また、上記の有機 EL 表示装置を 2.5 mA で 240 時間連続駆動させた後の発光エリア面を光学顕微鏡で観察 (30 倍) したところ、ダークスポットは存在しなかった。この結果より、上記発光エリアでは、電子輸送保護層が存在することにより、第二陰極層の形成時における発光層や第一陰極

層の劣化、酸化が防止されていることが確認された。

〔比較例 7〕

第一陰極層を設けない他は、実施例 13 と同様にして、有機 EL 表示装置を作製した。

上記の有機 EL 表示装置の陽極層と第二陰極層に電圧 6 V を印加した時の電流密度は  $11 \text{ mA/cm}^2$  で、上面（陰極層）側から測定した発光エリアの輝度は約  $330 \text{ cd/m}^2$  であり、実施例 13、14 の有機 EL 表示装置に比べて発光特性は悪いものであった。ただし、上記の有機 EL 表示装置を  $2.5 \text{ mA}$  で 240 時間連続駆動させた後の発光エリア面を光学顕微鏡で観察（30 倍）したところ、ダークスポットは存在しなかった。この結果より、上記発光エリアでは、電子輸送保護層が存在することにより、第二陰極層の形成時における発光層の劣化、酸化が防止されていることが確認された。

〔比較例 8〕

電子輸送保護層を形成しない他は、実施例 13 と同様にして、有機 EL 表示装置を作製した。

上記の有機 EL 表示装置の陽極層と第二陰極層に電圧 6 V を印加した時の電流密度は  $6 \text{ mA/cm}^2$  で、上面（陰極層）側から測定した発光エリアの輝度は約  $180 \text{ cd/m}^2$  であり、実施例 13、14 の有機 EL 表示装置に比べて発光特性は悪いものであった。また、上記の有機 EL 表示装置を  $2.5 \text{ mA}$  で 240 時間連続駆動させた後の発光エリア面を光学顕微鏡で観察（30 倍）したところ、直径約  $0.1 \text{ mm}$  のダークスポットが  $1 \text{ mm}^2$  の範囲に数個の割合で確認された。この結果より、上記発光エリアでは、第二陰極層の形成時に発光層や第一陰極層の劣化、酸化が生じていることが確認された。



## 特許請求の範囲

1. 基材と、該基材上に順次設けられた陽極層、有機層、光透過性を有するバリア性導電層、および、光透過性を有する陰極層とを少なくとも備え、前記バリア性導電層は、成膜工程において酸素導入を行わない真空成膜法により形成された金属、無機窒化物、無機酸化物の少なくとも1種からなる薄膜であることを特徴とする有機エレクトロルミネッセント画像表示装置。

2. 請求項1に記載の有機エレクトロルミネッセント画像表示装置において、前記バリア性導電層は、水蒸気透過率が $1\text{ g/m}^2/\text{day}$ 以下、酸素透過率が $1\text{ cc/m}^2/\text{day}\cdot\text{atm}$ 以下、固有抵抗が $1.0\times 10^{-2}\Omega\cdot\text{cm}$ 以下、可視領域 $380\sim 780\text{ nm}$ における光透過率が30%以上である。ことを特徴とする請求項。

3. 請求項1に記載の有機エレクトロルミネッセント画像表示装置において、前記バリア性導電層は、前記金属からなる薄膜であり、該金属は仕事関数が $4.2\text{ eV}$ 以上の金属の少なくとも1種、または、これら金属の合金であり、前記バリア性導電層の厚みが $10\sim 50\text{ nm}$ の範囲である。

4. 請求項1に記載の有機エレクトロルミネッセント画像表示装置において、前記バリア性導電層は、前記無機窒化物からなる薄膜であり、該無機窒化物は周期律表の4族に属する元素の窒化物の少なくとも1種からなり、前記バリア性導電層の厚みが $10\sim 500\text{ nm}$ の範囲である。

5. 請求項1に記載の有機エレクトロルミネッセント画像表示装置において、前記陰極層は、導電性酸化物からなり、厚みが $10\sim 500\text{ nm}$ の範囲であり、可視領域 $380\sim 780\text{ nm}$ における光透過率が60%以上である。

6. 請求項1に記載の有機エレクトロルミネッセント画像表示装置において、

前記陽極層は、仕事関数が4.7 eV以上の金属の少なくとも1種、これら金属の合金、および、導電性無機酸化物からなる群に含まれる物質の少なくとも1種からなる。

7. 請求項6に記載の有機エレクトロルミネッセント画像表示装置において、前記陽極層は、前記基材側から順に前記金属または合金からなる層と前記導電性無機酸化物からなる層とが積層された構造であり光反射性を有する。

8. 請求項6に記載の有機エレクトロルミネッセント画像表示装置において、前記陽極層は、前記金属または合金からなり光反射性を有する。

9. 請求項1に記載の有機エレクトロルミネッセント画像表示装置において、前記バリア性導電層を含む前記陰極層のシート抵抗は、 $20\ \Omega/\square$ 以下である。

10. 請求項1に記載の有機エレクトロルミネッセント画像表示装置において、前記陽極層のシート抵抗は、 $1\ \Omega/\square$ 以下である。

11. 請求項1に記載の有機エレクトロルミネッセント画像表示装置において、前記基材は、ガラス基板、シリコン基板、高分子フィルムのいずれかである。

12. 基材と、該基材上に順次設けられた陽極層、有機層、光透過性を有する第一陰極層、光透過性を有する電子輸送保護層、および、光透過性を有する第二陰極層とを少なくとも備え、前記電子輸送保護層は電子輸送性有機材料中にアルカリ金属および／またはアルカリ土類金属を含有することを特徴とする有機エレクトロルミネッセント画像表示装置。

13. 請求項12に記載の有機エレクトロルミネッセント画像表示装置において、前記第一陰極層はアルカリ金属および／またはアルカリ土類金属からなり、前記第二陰極層は無機酸化物、無機窒化物の少なくとも1種からなる。

14. 請求項13に記載の有機エレクトロルミネッセント画像表示装置において、前記第一陰極層を構成するアルカリ金属および／またはアルカリ土類金属は、前記電子輸送保護層に含有されるアルカリ金属および／またはアルカリ土類金属と同一種である。

15. 請求項12に記載の有機エレクトロルミネッセント画像表示装置において、前記第一陰極層の厚みは0.1～10nmの範囲にあり、前記電子輸送保護層の厚みは3～300nmの範囲にある。

16. 請求項12に記載の有機エレクトロルミネッセント画像表示装置において、前記陽極層は固有抵抗が $1.0 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下の金属あるいは無機酸化物からなる。

17. 請求項12に記載の有機エレクトロルミネッセント画像表示装置において、前記電子輸送保護層を構成する前記電子輸送性有機材料とアルカリ金属および／またはアルカリ土類金属のモル比率は、1：1～1：3の範囲にある。

18. 請求項12に記載の有機エレクトロルミネッセント画像表示装置において、前記第二陰極層は成膜工程において酸素導入を行わない真空成膜法により形成されたものである。

19. 請求項12に記載の有機エレクトロルミネッセント画像表示装置において、前記第二陰極層は成膜工程において酸素含有体積比率が1／300以下であるアルゴンガスをスパッタガスとして使用したスパッタリング法により形成されたものである。

20. 請求項12に記載の有機エレクトロルミネッセント画像表示装置において、前記基材は、ガラス基板、シリコン基板、高分子フィルムのいずれかであ

る。

## 開示内容の要約

上面の陰極層側から高効率で光を取り出し、高品質の画像表示が可能な有機エレクトロルミネッセント画像表示装置を提供することを目的とし、本発明の有機エレクトロルミネッセント画像表示装置は、基材上に順次設けられた陽極層、有機層、光透過性を有するバリア性導電層、および、光透過性を有する陰極層とを少なくとも備えたものとし、バリア性導電層は、成膜工程において酸素導入を行わない真空成膜法により形成された金属、無機窒化物、無機酸化物の少なくとも1種からなる薄膜とした。これにより、有機層と陰極との間に介在するバリア性導電層が、陰極形成時の酸素導入による有機層の酸化を防止する。また、本発明の有機エレクトロルミネッセント画像表示装置は、基材上に順次設けられた陽極層、有機層、光透過性を有する第一陰極層、光透過性を有する電子輸送保護層、および、光透過性を有する第二陰極層とを少なくとも備えたものとし、電子輸送保護層は有機材料中にアルカリ金属および／またはアルカリ土類金属を含有する薄膜とした。これにより、第一陰極層と第二陰極層との間に介在する電子輸送保護層が、第二陰極層形成時の有機層や第一陰極層の劣化、酸化を防止する。